

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-198050

(P2002-198050A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-397537 (P2000-397537)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 中村 雅也

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 斉藤 博彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】従来の正極活物質よりも低コスト、かつ大電流での充放電特性に優れた非水電解液二次電池用正極活物質を提供すること。

【解決手段】粉末状であって、一般式 (I) で表されるオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有することを特徴とする。一般式 (I) は、 $Li_{1-x}AxFe_{1-y-z}MyMe_zP_{1-a}X_nO_{4-n}Z_n$ (A: NaおよびKのうちの少なくとも1種、M: Fe, LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種、Me: LiおよびAlのうちの少なくとも1種、X: Si, N, AsおよびSのうちの少なくとも1種、Z: F, Cl, Br, I, SおよびNのうちの少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq y+z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m \leq 0.3$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $x+z+m+n > 0$) で表される。

(2)

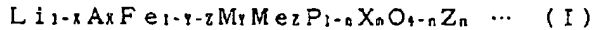
特開2002-198050

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状であって、一般式 (I) で表され*



(A: NaおよびKのうちの少なくとも1種、M: Fe, LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種、Me: LiおよびAlのうちの少なくとも1種、X: Si, N, AsおよびSのうちの少なくとも1種、Z: F, Cl, Br, I, SおよびNのうちの少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq y+z \leq 0.5$, $0 \leq m \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.5$, $x+z+m+n > 0$)

【請求項2】 前記式中 $z > 0$ である請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】 前記式中 $n > 0$ である請求項1または2に記載の正極活物質。

【請求項4】 前記式中 $m > 0$ である請求項1〜3のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項5】 前記式中 $x > 0$ である請求項1〜4のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項6】 リチウムイオンを吸蔵乃至は放出できる正極活物質をもつ正極と、リチウムイオンを吸蔵乃至は放出できる負極とを有する非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、前記請求項1〜5に記載の正極活物質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に適用できる正極活物質および非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラや携帯型電話機等のコードレス電子機器の発達はめざましい。これら民生用途の電源として電池電圧が高く、高エネルギーを有する非水電解質二次電池、そのなかでも特にリチウム二次電池が注目されて実用化されている。さらに現在、環境問題等への対応から自動車の分野では電気自動車やハイブリッド自動車の開発が盛んであり、このような車載用の電源としてもリチウム二次電池が注目されている。

【0003】上記電池の正極活物質としては4V程度の電池電圧を示す LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などのリチウム-遷移金属複合酸化物が使用または検討されている。

【0004】しかし車載用の電源として非水電解質二次電池を用いる場合には、通常のコードレス電子機器等の民生用途と比較して使用条件が厳しく且つ大量の材料を用いることから、高エネルギー密度、大電流での充放電特性等の特性向上に加えて、さらなる低コスト化が必要となる。

【0005】このような低コスト化を目的として、従

*るオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有することを特徴とする正極活物質。

※来、高価なコバルト等の代わりに鉄を含有するオリビン構造のリチウム・リン酸化合物を正極活物質として用いる検討が行われている(特開平9-134725号公報、特開平11-25983号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来のオリビン構造をもつ正極活物質を用いた場合、大電流での充放電特性が充分でなかった。したがって、車載用途等、大電流での充電特性が必要な機器に対して現状では対応できない。

【0007】そこで本発明では、非水電解質二次電池に適用したときに、従来の正極活物質よりも大電流での充放電特性に優れたオリビン構造をもつ正極活物質を提供すること、およびその正極活物質を適用した非水電解質二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する目的で、本発明者らは鋭意研究を行った結果、従来のオリビン構造をもつ正極活物質を用いた非水電解質二次電池が大電流で充放電した場合の特性が不十分である原因としては、充放電時に正極活物質内をLiが拡散する速度が結晶構造によって阻害されていることにありと推定された。つまり、従来のオリビン構造の正極活物質は、リン酸部分と鉄部分との結合力が弱く、鉄部分はリチウムとの相互作用が大きくなっていた。したがって、特性を改善するには結晶骨格に若干の歪みを生じさせ、結合力を調節すればよいことに想到した。そこで結晶骨格に歪みを生じさせるために正極活物質の全体又は一部表面の組成の一部を他元素にて微量置換した結果、大電流での充放電特性が向上することを見出し、以下の発明を行った。

【0009】すなわち、本発明の正極活物質は、粉末状であって、一般式 (I) で表されるオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有することを特徴とする。

【0010】一般式 (I) は、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y-z}\text{M}_y\text{Me}_z\text{P}_{1-n}\text{X}_n\text{O}_{4-n}\text{Z}_n$ (A: NaおよびKのうちの少なくとも1種、M: Fe, LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種、Me: LiおよびAlのうちの少なくとも1種、X: Si, N, AsおよびSのうちの少なくとも1種、Z: F, Cl, Br, I, SおよびNのうちの少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq y+z \leq 0.5$, $0 \leq m \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.5$, $x+z+m+n > 0$) で表される。

【0011】なお、非水電解質二次電池に電流が流れる場合にはまず正極活物質粒子の表面部分からリチウムイ

(3)

特開2002-198050

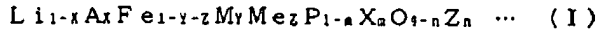
3

4

オンの移動が開始されるので、大電流が流れるのが短時間であるならば、正極活物質の結晶構造を歪ませるのは、正極活物質粒子の最低限、表面の一部について行えば充分な特性改善効果が達成できると考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】〔正極活物質〕以下の実施形態に基づき、本発明の正極活物質について説明する。なお、*



なお、本発明の正極活物質は、製造上不可避な不純物や欠損を含むことがあり得るがそのような場合であっても本発明の正極活物質に含まれることに疑いはない。

【0015】Aは、NaおよびKのうちの少なくとも1種であり、Kであることが好ましい。そして $0 \leq x \leq 0.1$ であることが好ましい。リチウム原子を置換する割合がこれより高いと、充放電の容量が低下するおそれがあるからである。

【0016】Mは、Fe、LiおよびAl以外の金属元素のうちの少なくとも1種であり、そのなかでもCo、Mn、Niであることが好ましい。そして $0 \leq y \leq 0.5$ であることが好ましい。これより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0017】Meは、LiおよびAlのうちの少なくとも1種であり、さらにはLiであることが好ましい。そして $0 \leq z \leq 0.3$ であることが好ましい。鉄原子を置換する割合がこれより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0018】そして、 $0 \leq y+z \leq 0.5$ であることが好ましい。これより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0019】Xは、Si、N、AsおよびSのうちの少なくとも1種であり、N、As、Sであることが好ましく、さらにはAsであることが好ましい。そして $0 \leq m \leq 0.3$ であることが好ましい。リン原子を置換する割合がこれより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0020】Zは、F、Cl、Br、I、SおよびNのうちの少なくとも1種であり、F、Cl、Br、Sであることが好ましく、さらにはF、Clであることが好ましい。そして $0 \leq n \leq 0.5$ であることが好ましい。酸素原子を置換する割合がこれより高いと、容量が低下するおそれがあるからである。

【0021】そして式中 $z > 0$ および/又は $n > 0$ および/又は $m > 0$ および/又は $x > 0$ であることが必要である。このなかで、鉄原子($z > 0$)および/又は酸素原子($n > 0$)を他原子に置換することが好ましい。

【0022】本実施形態の正極活物質を製造する方法としては特に限定されず、たとえば、リチウム・鉄・リン・その他含有する元素をそれぞれ含む化合物である原料を混合し、焼成することで製造できる。

【0023】リチウム原料としては炭酸リチウム・リチウム

*本発明は以下の実施形態により限定されるものではない。

【0013】本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、粉末状であって、一般式(I)で表されるオリビン構造を有するリン酸化合物を該粉末の全体又は一部表面に有する。

【0014】

※ウム酸化物・硝酸リチウム・水酸化リチウム・酢酸リチウム等のリチウム化合物を用いることができるが、ハンドリングが容易であり、焼成時に有毒ガスを発生しないことから炭酸リチウムが好ましい。

【0024】鉄原料としては、金属酸化物、酢酸金属塩、シュウ酸鉄二水和物等の鉄化合物を用いることができる。

【0025】リン原料としては、リン酸アンモニウム「 $(NH_4)_2HPO_4$ 」等のリン化合物を用いることができる。

【0026】その他に添加する元素を含む材料はその元素を含む化合物であれば、どのようなものでもよい。例えば、単体・有機化合物・水酸物・酸化物・炭酸塩・硝酸塩・錯体等がある。

【0027】原料の混合方法は、特に制約されるものではなく、各所定量を固相及び/又は液相および/又は気相で混合を行えばよい。

【0028】焼成雰囲気は、特に制限されるものではないが、焼成を、大気中及び/又は酸素中及び/又は窒素+酸素雰囲気中で行うことが好ましい。焼成温度は、特に限定されない。

【0029】〔非水電解質二次電池〕以下に本発明の非水電解質二次電池をリチウム二次電池に適用した実施形態に基づいて説明する。なお、本発明は、以下の実施形態により限定されるものではない。

【0030】本実施形態のリチウム二次電池は、正極と負極と電解液とおよびその他必要に応じた要素からなる。本実施形態のリチウム二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。本実施形態では、円筒型のリチウム二次電池に基づいて説明を行う。

【0031】本実施形態のリチウム二次電池は、正極および負極をシート形状として両者をセパレータを介して積層し渦巻き型に多数回巻き回した巻回体を空隙を満たす電解液とともに所定の円筒状のケース内に収納したものである。正極と正極端子部とについて、そして負極と負極端子部とについては、それぞれ電気的に接合されている。

【0032】正極は、リチウムイオンを充電時には放出し、かつ放電時には吸蔵することができるリチウム-金属複合酸化物を正極活物質にもつ、リチウム-金属複合酸化物は、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れるな

5

ど活物質の性能に優れる。そのため、このようなリチウムおよび遷移金属の複合酸化物を正極活物質に用いられ、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。さらに正極は、正極活物質、導電材および結着材を混合して得られた正極合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

【0033】正極活物質の主成分は前述した正極活物質がそのまま適用可能であり、説明を省略する。なお、前述した正極活物質は単独で用いるばかりでなく前述の正極活物質を複数混合して用いても良い。また、その他にも必要に応じて一般的なリチウム-金属酸化物を1種以上、混合して用いることもできる。たとえば、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-s)}\text{CoO}_2$ や、各々にLi、Al、そしてCr等の遷移金属を添加または置換した材料等である。この正極活物質の例示におけるsは0~1の数を示す。

【0034】また、負極については、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出することができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料構成のものを用いることができる。たとえば、リチウム金属、グラファイト又は非晶質炭素等の炭素材料等である。そしてリチウムを電気化学的に吸蔵・放出し得るインターカレート材料で形成された電極、特に炭素材料を用いることが好ましい。比表面積が比較的大きく、吸蔵、放出速度が速いため大電流での充放電特性、出力・回生密度に対して良好となる

このように負極活物質として炭素材料を用いた場合には、これに導電材および結着剤を混合して得られた負極合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。負極活物質としては、その活物質の種類で特に限定されるものではなく、公知の負極活物質を用いることができる。なお、出力・回生密度のバランスを考慮すると、充放電に伴ない電圧変化の比較的大きい炭素材料を使用することが好ましい。また、このような炭素材料を負極活物質に用いられ、高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。

【0035】電解液は、有機溶媒に支持塩を溶解させたものである。

【0036】有機溶媒は、通常リチウム二次電池の電解液の用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキシラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等及びそれらの混合溶媒が適当である。

【0037】例に挙げたこれらの有機溶媒のうち、特に、カーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた一種以上の非水溶媒を用いることにより、支持塩の溶

(4)

特開2002-198050

6

解性、誘電率および粘度において優れ、電池の充放電効率も高いので、好ましい。

【0038】支持塩は、その種類が特に限定されるものではないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 及び LiAsF_6 から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ から選ばれる有機塩、並びに該有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。

【0039】この支持塩により、電池性能をさらに優れたものとしてすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる。

【0040】支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、支持塩および有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

【0041】セパレータは、正極および負極を電気的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。たとえば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子(ポリエチレン、ポリプロピレン)の多孔膜を用いられ、なおセパレータは、正極と負極との絶縁を担保するため、正極および負極よりもさらに大きいものとするのが好ましい。

【0042】ケースは、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。

【0043】ガスケットは、ケースと正負の両端子部の間の電気的な絶縁と、ケース内の密閉性を担保するものである。たとえば、電解液にたいして、化学的、電気的に安定であるポリプロピレンのような高分子等から構成できる。

【0044】

【実施例】以下に本発明の正極活物質および非水電解質二次電池について実施例に基づいて説明する。なお、以下に示す「%」とは特に断りのない限り重量百分率を示す。

【0045】(正極活物質の製造)表1に記載の実施例1~14および比較例1、2の正極活物質の組成に対応するモル比で各構成元素を含む原材料を混合した後に、固相法(空气中)によって各実施例および各比較例の正極活物質を製造した。原材料は一般的なものを使用した。

【0046】(リチウム二次電池の作製)

(正極)製造した各実施例および比較例の正極活物質と、導電剤としてのグラファイトと、結着材としてのPVDFとを表1で示す組成で混合し、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン中に混合してペーストを作製した。このペーストをA1箔からなる集電体上に所定の重量、膜厚で塗布し、乾燥後直径1.4 mmの円板状に打ち抜き、加圧成形した後、真空乾燥することで正極を製作した。

(5)

特開2002-198050

7

8

【0047】〔負極〕負極活物質としてのメソフェーズ系カーボンを90%と、結着材としてのPVDFを10%との配合しN-メチル-2-ピロリドン中に混合してペーストを作製した。このペーストをCu箔からなる集電体上に所定の重量、膜厚で塗布し、乾燥後直径15mmの円板状に打ち抜き、加圧成形した後、真空乾燥することて負極を製作した。

【0048】〔非水電解液〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比3:7で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させて電解液を調製した。

【0049】〔電池の組み立て〕上記の正極、負極及び電解液を使用して、直径20mm、厚み約3mmの偏平形の本発明電池を組み立てた。尚、セパレータにはポリエチレン製の微多孔膜を使用した。

【0050】〔リチウム2次電池の特性評価〕

〔充放電容量評価〕各実施例および比較例にて得られた電池についてそれぞれ充放電容量を評価した。条件としては、室温にて充電を1.1mA/cm²の一定電流で4.2Vまでおこない、その後、4.2Vの定電圧で充電を合計4時間まで行った。そして放電は0.5mA/cm²の一定電流で3Vまで行った。さらに同条件で充電を行った後、放電を5.5mA/cm²の一定電流で3Vまで行った。表1に0.5mA/cm²で放電したときの放電容量に対する5.5mA/cm²で放電したときの放電容量の比率（容量比）を示した。

【0051】〔結果〕評価結果を表1に示す。

【0052】表1から明らかなように、本発明の正極活物質を用いることにより、大電流での充放電が可能となる。

【0053】比較例1の元素が置換されていないオリビン構造の従来の正極活物質を用いた電池は容量比が0.23と大電流で放電する場合の電池容量が著しく低下し*

*た。これは鉄元素の一部をコバルト元素で置換した比較例2の正極活物質を用いた電池についても容量比が0.3であり、比較例1と比べて僅かな特性改善が見られるものの満足のいく性能は得られなかった。

【0054】それに対して各実施例の正極活物質を用いた電池はそれぞれ十分に満足のいく特性を有していた。そのなかでも鉄原子の一部を他原子で置換した正極活物質を用いた電池（実施例1、2）および酸素原子を他原子で置換した正極活物質を用いた電池（実施例3～8）は他の実施例の正極活物質を用いた電池よりも平均して高い容量比が得られた。したがって、鉄原子を他原子で置換すること、もしくは酸素原子を他原子で置換することが好ましいことが明らかとなった。

【0055】鉄原子を置換する場合にはLiで置換すること（実施例1）が効果が高かった。そして、酸素原子を置換する場合にはF（実施例3）、Cl（実施例4）、Br（実施例5）またはS（実施例7）で置換することが効果が高く、さらにFまたはClで置換することが効果が高かった。

【0056】また、リン原子を置換する場合にはN（実施例10）、As（実施例11）またはS（実施例12）で置換することが効果が高く、さらにAsで置換することが効果が高かった。

【0057】リチウム原子を置換する場合にはKで置換すること（実施例14）が効果が高かった。

【0058】また各実施例を個別に検討すると、実施例1～5、7、11の正極活物質を用いた電池はそれぞれ容量比が0.7以上と大変優れた特性を有しており好ましい。さらに、実施例1、3、4の正極活物質を用いた電池はそれぞれ容量比が0.75以上でありさらに優れた特性を有しており好ましい。

【0059】

〔表1〕

	主活物質組成	含材中%	PVDF含材中%	グラフアイト含材中%	容量比
比較例1	LiFePO ₄	85	5	10	0.23
比較例2	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.3
実施例1	LiCo _{0.2} (Li _{0.1} Fe _{0.7})PO ₄	85	5	10	0.75
実施例2	LiCo _{0.2} Al _{0.1} Fe _{0.7} PO ₄	85	5	10	0.72
実施例3	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P(O _{0.9} F _{0.1})	85	5	10	0.8
実施例4	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P(O _{0.9} Cl _{0.1})	85	5	10	0.78
実施例5	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P(O _{0.9} Br _{0.1})	85	5	10	0.71
実施例6	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P(O _{0.9} I _{0.1})	85	5	10	0.68
実施例7	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P(O _{0.9} S _{0.1})	85	5	10	0.73
実施例8	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} P(O _{0.9} No _{0.1})	85	5	10	0.65
実施例9	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} (P _{0.9} Si _{0.1})O ₄	85	5	10	0.65
実施例10	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} (P _{0.9} No _{0.1})O ₄	85	5	10	0.68
実施例11	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} (P _{0.9} As _{0.1})O ₄	85	5	10	0.7
実施例12	LiCo _{0.2} Fe _{0.8} (P _{0.9} S _{0.1})O ₄	85	5	10	0.66
実施例13	(Li _{0.95} Na _{0.05})Co _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.55
実施例14	(Li _{0.95} K _{0.05})Co _{0.2} Fe _{0.8} PO ₄	85	5	10	0.58

【0060】

※50※【発明の効果】本発明で得られる有機電解液二次電池に

(6)

特開2002-198050

9

10

より、従来の正極活物質より低コスト、かつ大電流での充放電特性に優れた電池を得ることが可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL06 AL07 AL08
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ16 HJ02
5H050 AA02 BA16 BA17 CA07 CB07
CB08 CB09 CB12 DA02 FA17
FA18 HA02